第 51 卷 第 11 期 金属学报 Vol.51 No.11
2015 年 11 月 第 1384-1390 页 ACTA METALLURGICA SINICA Nov. 2015 pp.1384-1390

$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$硫系玻璃的热力学特性和动力学脆性研究*

李姣姣 坚增运 朱 满 许军锋 常芳娥 相 敏

(西安工业大学材料与化工学院, 西安 710021)

摘 要 采用DSC对熔融-淬冷法制备的$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30)玻璃及其晶体的性质进行了研究, 获得了$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$玻璃在不同加热速率下的玻璃化转变温度T_g以及玻璃与晶体的比热容和熵随温度的变化关系, 在此基础上确定出了$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$的动力学理想玻璃化转变温度T_0, 热力学理想玻璃转变温度T_K (Kauzmann温度)及动力学脆性参数m. 结果表明, $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$的T_g, 玻璃与晶体的比热容和熵均随着升温速率的增加而增大. T_g和T_0随Ge含量的增加呈现先增大后减小的变化规律, T_K随Ge含量的增加呈现线性增大的规律. $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$玻璃的m, T_g/T_K, T_g/T_m和T_g/T_0分别为20.7~23.2, 1.183~1.352, 0.678~0.742和1.006~1.019. $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$玻璃的m均小于30, T_g/T_K均大于1.1, 说明其为典型的"强"熔体; T_g/T_m均大于2/3, 说明其玻璃化形成能力比较强.

关键词 $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$玻璃, 玻璃化转变温度, 比热容, 动力学脆性

中图法分类号 O751 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)11-1384-07

STUDY ON THERMODYNAMIC PROPERTIES AND KINETICS FRAGILITY OF $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ CHALCOGENIDE GLASSES

LI Jiaojiao, JIAN Zengyun, ZHU Man, XU Junfeng, CHANG Fang'e, XIANG Min

School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021

Correspondent: JIAN Zengyun, professor, Tel: (029)86173321, E-mail: jianzengyun@xatu.edu.cn

Supported by National Basic Research Program of China (No.2011CB610403), National Natural Science Foundation of China (Nos.51371137, 51071115, 51171136, 51301125 and 51401156), Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (Nos.2012JM6010 and 2014JM6225) and Scientific Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Department (No.2013JK0907)

Manuscript received 2015-01-28, in revised form 2015-07-23

ABSTRACT The properties of the glasses and crystals of $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30) prepared with melt quenching method have been analyzed by DSC. The glass transition temperature (T_g) of $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ glasses at different heating rates, the specific heat capacity and the entropy of the glasses and the crystals have been obtained. And on this basis, the kinetics ideal glass transition temperature (T_0), the thermodynamics ideal glass transition temperature (T_K) (Kauzmann temperature) and the kinetic fragility index (m) of $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ glasses have been determined. It is found that T_g, the specific heat capacity and the entropy increase with increasing the heating rate. T_g and T_0 first increase and then decrease with increasing the Ge content, while T_K increases linearly with the increase of Ge content. The m, T_g/T_K, T_g/T_m and T_g/T_0 are estimated to be 20.7~23.2, 1.183~1.352, 0.678~0.742 and 1.006~1.019, re-

*国家重点基础研究发展计划项目2011CB610403, 国家自然科学基金项目51371137, 51071115, 51171136, 51301125和51401156, 陕西省科技厅自然科学基金项目2012JM6010和2014JM6225, 以及陕西省教育厅自然科学基金项目2013JK0907资助

收到初稿日期: 2015-01-28, 收到修改稿日期: 2015-07-23

作者简介: 李姣姣, 女, 1989年生, 硕士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00072

spectively. For each $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ glass in this work, its m is smaller than 30 and T_g/T_K is larger than 1.1, which means that the $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ glass should be considered as a strong melt. The value of T_g/T_m is larger than 2/3, which indicates that amorphous $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ can be formed easily.

KEY WORDS $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ glass, glass transition temperature, specific heat capacity, kinetic fragility

金属玻璃具有不同于传统材料的优良性能, 因此近些年来科学工作者对其做了广泛的研究. 玻璃化转变是非晶研究的一个主要分支. 表征熔体玻璃化转变有3个特征温度: 实际名义玻璃化转变温度T_g[1~4]、动力学理想玻璃化转变(VFT温度)温度T_0[1~4]、热力学理想玻璃化转变温度T_K (即Kauzmann温度[5], 该温度下液体与对应晶体熵值相等, 是过冷熔体存在的极限温度). 只有知道T_g, T_0, T_K的精确数据及其相关规律, 才能确定过冷熔体和玻璃基体中亚临界晶核和临界晶核的演变规律, 实现对非晶材料非晶形成能力的正确预测和成分的准确设计[6~8]. 表征玻璃性质的另一个重要参数是液体的脆性参数m. Angell[9]提出了“熔体脆性”的概念, 根据m的大小可将熔体划分为强性熔体和脆性熔体2大类, 以描述熔体的结构特征及玻璃的动力学行为.

研究人员对金属玻璃的T_g, T_0, T_K和m已进行了大量研究[10~25]. 蒋青等[17]通过测量$Pt_{69.0}Ni_{9.6}P_{21.4}$合金晶体、熔体比热容和熵随温度的变化关系, 确定出了该合金的T_K. Jiang等[12]通过实验和计算得到了$Zr_{46}(Cu_{4.5/5.5}Ag_{1/5.5})_{46}Al_8$合金的$T_g$, T_0和T_K. Gallino等[26]通过量热法和热机械分析研究了铂基非晶的比热容和黏度, 建立了黏度测量的VFT关系, 并从比热容函数计算出温度相关的结构熵. 目前, 人们已经获得了锆基[10~16]、铂基[11,17,18]、镧基[19~22]、钯基[10~14, 23,24]等很多金属非晶体系的T_g, T_0和T_K; 并已经获得了大多数非晶的m. Jia等[19]研究了镧基非晶的热力学脆性特性, 提出了热力学脆性系数$M_{\Delta S}$的概念, 指出熔体的$M_{\Delta S}$与m之间存在线性关系.

硫系玻璃具有优异的成玻成纤能力、良好的热稳定性和优异的光学性能, 且可通过精密模压技术一次成型出复杂的红外光学元件[27~29], 有望替代传统Ge单晶和ZnSe单晶应用于热成像领域. 获得硫系玻璃的有关性质是实现其应用开发的前提. Vázquez等[29]研究了$Ge_xSb_{0.23-y}Se_{0.77-x+y}$玻璃在不同升温速率下的$T_g$, 并得出其晶化激活能. Lee等[30]研究了不同成分富Ge的Ge-Se-Sb玻璃的T_g随各成分的变化关系, 发现Ge-Se-Sb玻璃的T_g主要受Ge含量的影响. 但目前对Ge-Se-Sb硫系玻璃T_0, T_K和m的研究还比较少, 特别是对T_K的研究尚未见报道. 本工作主要研究$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30, 原子分数)玻璃转化特征温度T_g, T_0, T_K和m及其相关关系.

1 实验方法

合成$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30)玻璃和晶体的原料选用纯度为99.999%的Ge, Se和Sb. 反应容器选用内径为15 mm的高纯石英管. 首先, 用氢氟酸、丙酮和去离子水清洗石英管, 并将其置于真空烘箱内在423 K下烘烤12 h; 然后, 将称量好的Ge, Se和Sb按一定化学计量比装入石英管并在393 K烘烤6 h; 最后在10^{-4} Pa真空度下用氢氧焰将石英管熔封. 玻璃和晶体试样的烧制在摇摆炉中进行. 烧制过程如下: 先将熔封在石英管中的试样在摇摆炉升温至513 K保温12 h, 再升温到903 K保温12 h, 然后升温到1173 K保温12 h, 并使摇摆炉左右摇动以保证试管内原料混合均匀; 最后将试样从炉中取出并置于空气中冷却, 即可获得$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$玻璃试样. 晶体试样的获取采用如下工艺: 先将试样从高温降温至773 K并保温72 h, 然后随炉冷却到室温, 即可制备得到$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$晶体试样.

采用DSC 823e型差示扫描量热仪测定$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$玻璃在升温过程中的加热曲线, 温度和热量均采用标样In和Zn进行校准和标定, 测量精度为±0.02 K. 升温速率分别设置为0.167, 0.333, 0.500和0.667 K/s, 采用导热性较好的铝坩埚.

玻璃和晶体比热容$c_p(T)$(其中, T为热力学温度)的测定采用蓝宝石校正法. 每个试样的比热容需要分别测出空坩埚、蓝宝石和样品的热流. 热流的测量采用分段保温法: 升温速率R_h为0.167 K/s, 起始保温温度为373 K, 保温温度间隔为150 K, 保温时间为10 min. 试样的质量为20 mg, 颗粒尺寸为75 μm. 测量过程中采用高纯度Ar气保护. 为了确保实验结果的准确性, 每组实验均测量4次.

试样的热流Q可以表示为:

$$Q = c_p(T)\cdot m_{sam}\cdot R_h \tag{1}$$

其中, m_{sam}为样品的质量. 在相同的升温速率下, DSC的测量热流与基线热流的差值与热容($c_p(T)\cdot m_{sam}$)成正比. 在一定温度范围内可以表示为:

$$\frac{Q-Q_{\mathrm{bl}}}{Q_{\mathrm{sap}}-Q_{\mathrm{bls}}}=\frac{c_p(T)\cdot m_{\mathrm{sam}}}{c_p(T)_{\mathrm{sap}}\cdot m_{\mathrm{sap}}} \quad (2)$$

式中, Q_{bl}和Q_{bls}分别为样品空坩埚与蓝宝石空坩埚的基线热流, Q_{sap}为测得的蓝宝石热流, $c_p(T)_{sap}$与m_{sap}分别为标准蓝宝石比热容及质量. 由式(2)可得:

$$c_p(T)=\frac{(Q-Q_{\mathrm{bl}})\cdot c_p(T)_{\mathrm{sap}}\cdot m_{\mathrm{sap}}}{(Q_{\mathrm{sap}}-Q_{\mathrm{bls}})\cdot m_{\mathrm{sam}}} \quad (3)$$

$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$玻璃的结构采用XRD-6000型X射线衍射(XRD)仪分析. 实验时的扫描范围为10°~80°, 扫描速率为4°/min.

2 实验结果与讨论

2.1 XRD分析

图1为$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30)试样的XRD谱. 可见, 在2θ为15°, 30°和51°处存在3个宽化衍射包的漫散峰, 这是硫系玻璃典型的结构特征, 说明制备得到的$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$硫系玻璃试样具有完全的非晶态结构.

2.2 玻璃化转变温度 T_g

图2给出了$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30)玻璃在不同升温速率下的DSC曲线, 图中标出了玻璃化转变温度T_g. 可以看出, $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$玻璃的T_g不仅受升温速率的影响, 也受Ge含量的影响. 在相同升温速率条件下, $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$玻璃试样的T_g先随Ge含量增加而升高; 当Ge含量为25%时, T_g达到最大值; Ge含量超过25%后, T_g随Ge含量增加而降低. 这种变化规律与Vázquez等[29]在$Ge_xSb_{0.23-y}Se_{0.77-x+y}$玻璃中的研究结果相一致. 随着升温速率的增大, 4种成分$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$玻璃试样的T_g均向高温方向偏移, 玻璃化转变的动力学效应显著. 这与增加升温速率使弛豫时间减小有关. 随着升温速率的增加, 升温过程所经历的时间减小, 玻璃需要更高的温度弛豫到过冷液相[31], 导致T_g不断增大.

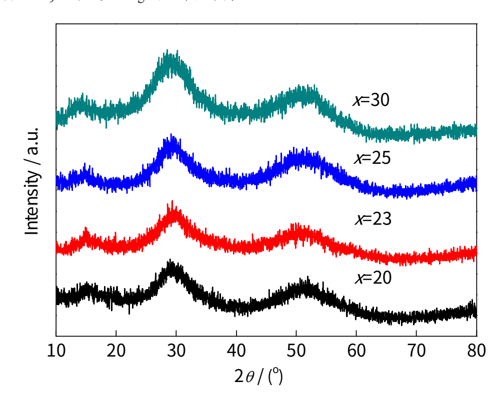


图1 $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30)玻璃的XRD谱

Fig.1 XRD spectra of $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30) glasses

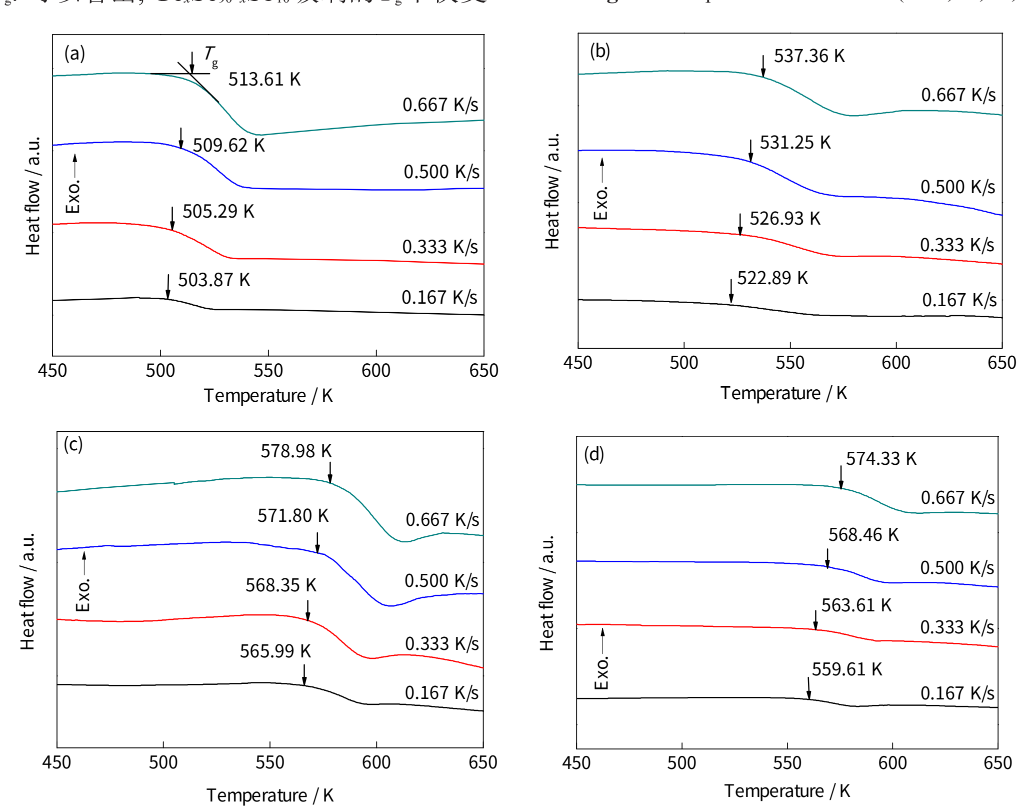


图2 $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$硫系玻璃在不同升温速率下的DSC曲线

Fig.2 DSC curves of $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ chalcogenide glasses with different heating rates (T_g—glass transition temperature)

(a) x=20 (b) x=23 (c) x=25 (d) x=30

硫系红外玻璃中的总体平均键能是影响玻璃化转变温度的主要因素[32,33]. 总体平均键能越大, T_g越高. Ge-Se-Sb 玻璃中存在的化学键及其键能[32]分别为: Ge-Ge 键 1.63 eV, Se-Se 键 1.90 eV, Sb-Sb 键 1.31 eV, Sb-Se 键 1.86 eV, Ge-Se 键 2.12 eV 以及 Ge-Sb 键 1.48 eV. 由化学阀值理论可知, 异级键 Ge-Se 键和 Sb-Se 键优先于同级键 Ge-Ge 键、Se-Se 键和 Sb-Sb 键的形成.

总体平均键能<E>可以表示为[32]:

$$\langle E\rangle = E_c + E_{rm} \tag{4}$$

式中, E_c表示交联结构原子的平均键能, E_{rm}表示交联结构之外的平均每个原子的结合能. 在富 Se 结构中(x=20, 23, 25), E_{rm}和E_c可以表示为:

$$E_{rm} = 2(\frac{1}{2}\langle N\rangle - P_r)E_{Se-Se}/\langle N\rangle \tag{5}$$

$$E_c = P_r \cdot E_{hb} \tag{6}$$

在少 Se 结构中(x=30), E_{rm} 和E_c可以表示为:

$$E_{rm} = 2(\frac{1}{2}\langle N\rangle - P_p)E_{<>}/\langle N\rangle \tag{7}$$

$$E_c = P_p \cdot E_{hb} \tag{8}$$

式中, <N>表示平均配位数, $\langle N\rangle = m_{Ge}\cdot N_{Ge} + m_{Se}\cdot N_{Se} + m_{Sb}\cdot N_{Sb}$ (其中, N_{Ge}, N_{Se}, N_{Sb}分别表示 Ge, Se 和 Sb 的原子配位数, 分别为 4, 2 和 3[32]; m_{Ge}, m_{Se}和 m_{Sb} 分别表示 Ge, Se 和 Sb 的摩尔分数); P_r与P_p分别表示富 Se 结构和少 Se 结构的交联程度; E_{hb}表示异级的平均键能; E_{Se-Se}表示 Se-Se 键的键能; $E_{<>}$表示 Ge-Ge, Sb-Sb 和 Ge-Sb 键的平均键能, $E_{<>}=(E_{Ge-Ge}+E_{Sb-Sb}+E_{Ge-Sb})/3$. E_{hb}, P_r和P_p分别为:

$$E_{hb} = (m_{Ge}\cdot N_{Ge}\cdot E_{Ge-Se} + m_{Se}\cdot N_{Se}\cdot E_{Se-Sb})/(m_{Ge}\cdot N_{Ge} + m_{Se}\cdot N_{Se}) \tag{9}$$

$$P_r = m_{Ge}\cdot N_{Ge} + m_{Se}\cdot N_{Sb} \tag{10}$$

$$P_p = m_{Se}\cdot N_{Se} \tag{11}$$

式中, E_{Ge-Se}和E_{Se-Sb}分别表示Ge-Se键和Se-Sb键的键能. 将各键能值带入公式(4)~(11)中, 得出$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30) 4 种成分玻璃的平均键能分别为2.48, 2.60, 2.68 和 2.65 eV. 可见, 在$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$玻璃中, 总体平均键能随 Ge 含量的增加呈先增大后减小的规律, 含量为25%时, 平均键能达到最大值. 这与图2的实验结果(Ge含量为25%时, T_g达到最大值)一致.

2.3 理想玻璃化转变温度 T_0

由 Vogel-Fulcher 方程[24]可知:

$$R_h = A\exp\frac{DT_0}{T_0 - T_g} \tag{12}$$

式中, A, D 和 T_0为拟合参数; T_0表示当R_h→0 时的玻璃化转变温度, 即动力学理想玻璃化转变温度.

采用 Vogel－Fulcher 方程对 $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30)玻璃的升温速率与玻璃化转变温度进行拟合, 结果见图 3. 由图中曲线拟合结果可知,

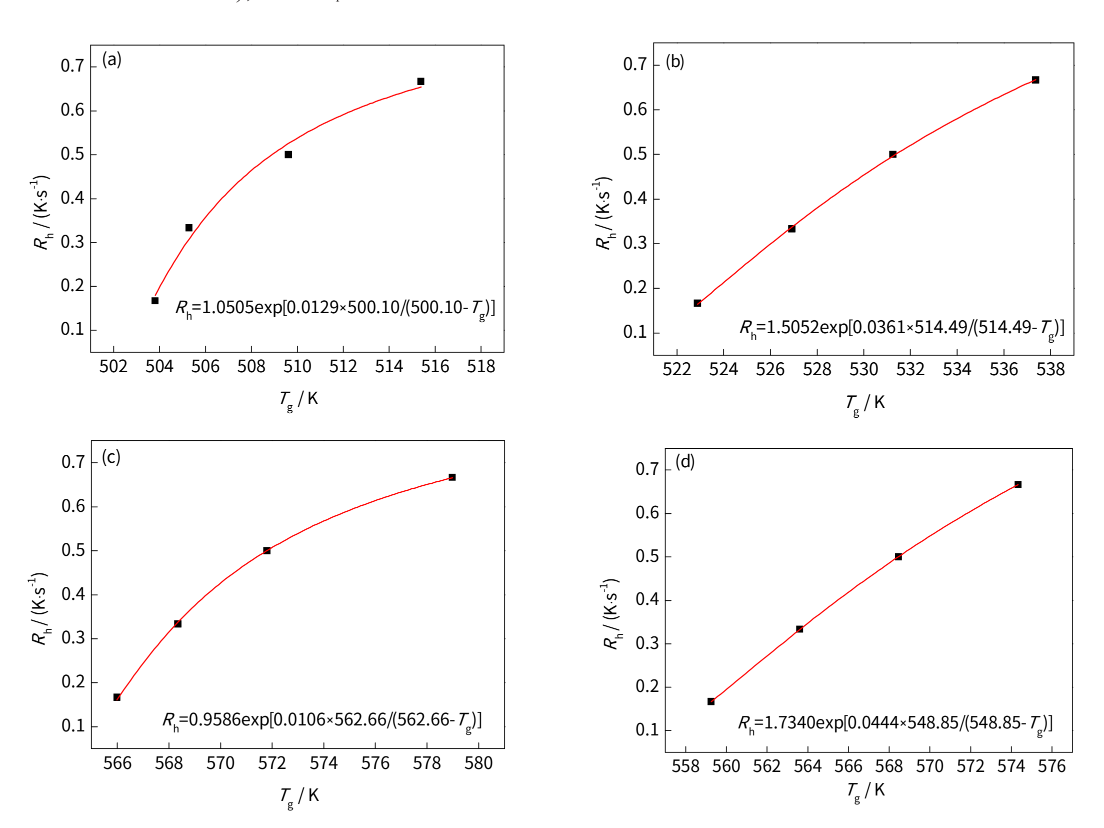


图 3 $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$硫系玻璃升温速率随玻璃化转变温度的变化及 Vogel-Fulcher 拟合曲线

Fig.3 Heating rate (R_h) as a function of T_g, and the Vogel-Fulcher fitting curves for $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ chalcogenide glasses

(a) x=20　(b) x=23　(c) x=25　(d) x=30

$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$玻璃的T_0分别为500.10, 514.49, 562.66和548.85 K. T_0随着Ge含量的增加呈现先增加后减小的变化规律, 与Vázquez等[29]在文献中得出的数据所计算得到的T_0随Ge含量的变化规律相一致.

2.4 热力学理想玻璃化转变温度T_K的确定

$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30)玻璃态(过冷熔体)试样在加热过程中的比热容及对应晶体态试样的比热容见图4. 图中实线与虚线分别为采用最小二乘法拟合得到的玻璃态试样比热容$c_p^g(T)$和晶体试样比热容$c_p^c(T)$的曲线. $c_p^g(T)$和$c_p^c(T)$可以表示为[17]:

$$c_p^g(T) = a + bT + cT^2 \tag{13}$$

$$c_p^c(T) = d + eT + fT^2 \tag{14}$$

式中, a, b, c, d, e和f为拟合参数. 用式(13)和(14)拟合得到的$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$过冷熔体和晶体比热容的拟合参数如表1所示.

图4所示$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$晶体态试样比热容的测量区间均在高于373 K但低于熔化温度的范围内. 玻璃态试样比热容的测量区间均在高于T_g温度但低于结晶温度的范围内进行. 各成分硫系玻璃试样的比热容随Ge含量的增多而略有增加, 平均比热容约为117 J/(mol·K).

玻璃体(过冷熔体)和晶体的熵差$\Delta S^{g-c}(T)$可表示为[17]:

$$\Delta S^{g-c}(T) = \Delta S_f + \int_{T_e}^{T} (\Delta c_p^{g-c}(T)/T)\mathrm{d}T \tag{15}$$

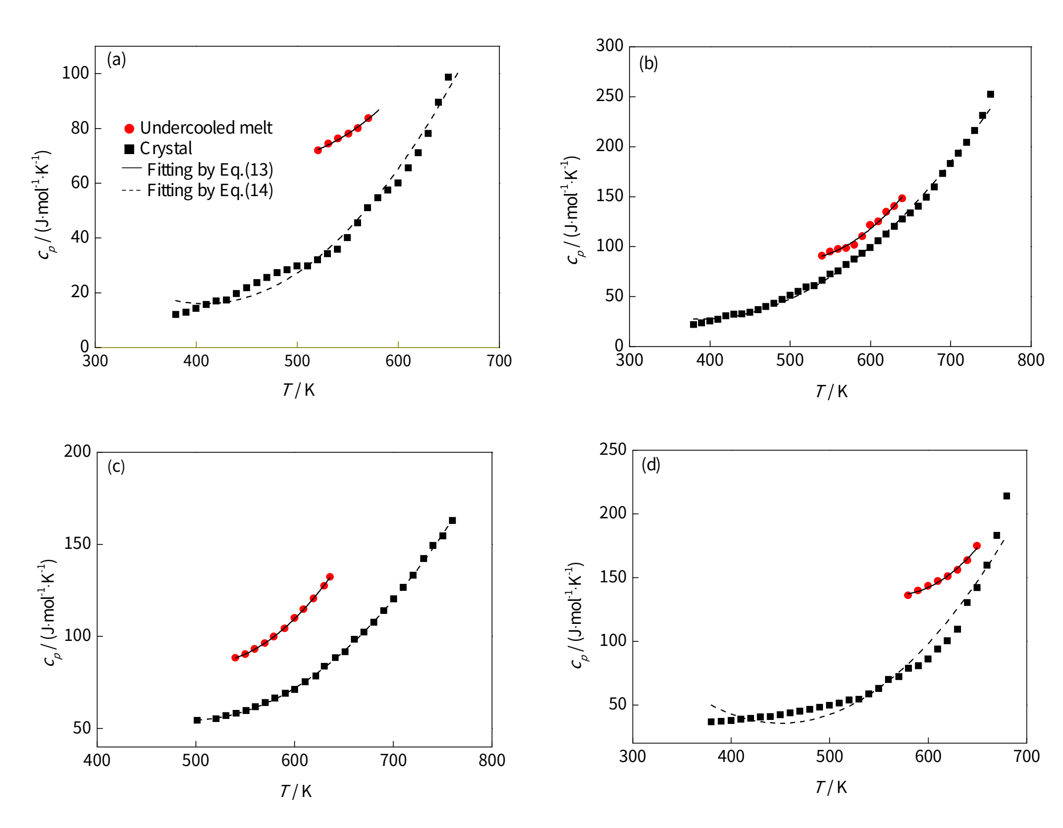


图4 $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30)试样比热容随温度的变化

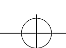
Fig.4 Specific heat capacity (c_p) for $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ samples as a function of temperature (T)

(a) x=20 (b) x=23 (c) x=25 (d) x=30

表1 $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$过冷熔体及晶体比热容的拟合参数

Table 1 Fitting parameters (a~f) for the heat capacity data for the undercooled melt and crystal of $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$

x	a	b	c	d	e	f
	J·mol^{-1}·K^{-1}	J·mol^{-1}·K^{-2}	J·mol^{-1}·K^{-3}	J·mol^{-1}·K^{-1}	J·mol^{-1}·K^{-2}	J·mol^{-1}·K^{-3}
20	391.39	−1.378	0.00147	239.97	−1.097	0.00134
23	1000.96	−3.612	0.00357	270.83	−1.254	0.00162
25	800.50	−2.826	0.00279	429.24	−1.518	0.00154
30	1886.87	−6.169	0.00543	605.75	−2.529	0.00281



$$\Delta c_p^{g-c}(T) = c_p^g(T) - c_p^c(T) \quad (16)$$

式中, ΔS_f为熔化熵, 其表达式为$\Delta S_f=\Sigma_i x_i \Delta S_{fi}$(其中, x_i和ΔS_{fi}分别为第i个组元的摩尔分数和第i个组元的熔化熵, 组元Ge, Se和Sb的熔化熵见文献[34]). 计算得到$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30)的ΔS_f分别为26.492, 26.644, 26.568和26.538 J/(mol· K).

T_K为过冷熔体熵和晶体熵相等时的温度. 令$\Delta S^{g-c}(T)=0$, 即可求出T_K. 以典型成分$Ge_{20}Se_{70}Sb_{10}$玻璃为例, 计算所得的过冷熔体与晶体的熵函数见图5. 计算得到的T_K=376.89 K, 其值表示了成分为$Ge_{20}Se_{70}Sb_{10}$过冷熔体可以存在的最低温度. 同理可以计算得到$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=23, 25, 30)玻璃的T_K分别为401.68, 418.77和473.41 K.

图6绘出了T_K随x的变化图. 采用线性拟合可得:

$$T_K = 179.80 + 9.71x \quad (17)$$

可见, T_K随x含量的增加呈线性变化的规律. 即, Ge含量越高, 其过冷熔体能够存在的最低温度也越高.

2.5 动力学脆性

研究[35~38]表明, m可表示为:

$$m = \left.\frac{\mathrm{d}\lg\tau(T)}{\mathrm{d}(T_g/T)}\right|_{T=T_g} \quad (18)$$

式中, $\tau(T)$是依赖于温度的弛豫时间. 黏度与弛豫时间成正比, 所以可用切黏度$\eta(T)$近似替代$\tau(T)$, 则m代表了黏度曲线在T_g时的斜率. 若用Arrhenius公式[25]来描述$\eta(T)$, 则m就可表示为:

$$m = \left.\frac{\mathrm{d}\lg\eta(T)}{\mathrm{d}(T_g/T)}\right|_{T=T_g} = \frac{E}{RT_g \ln 10} \quad (19)$$

式中, R为气体常数, E为活化能. 用不同升温速率下测得的T_g, 由Kissinger方程[39]计算得到相应的E, 然后将T_g和E代入式(19)即可计算得到m. 表2列出了4种成分硫系玻璃的m, 计算得出$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30)玻璃的m介于20.7~23.2之间. 这与其它成分的Ge-Se-Sb玻璃[40]的计算得到的值($Ge_8Sb_{15}Se_{77}$ (m=33.7), $Ge_{13}Sb_{23}Se_{64}$ (m=25.7) 和 $Ge_{18}Sb_{23}Se_{59}$ (m=32.4))接近.

m的大小反应了在T_g附近熔体结构的稳定性[41], 可以用来判断熔体的强弱. 一般将m<30的熔体定义为"强"的熔体, m>70的熔体定义为"脆"的熔体, m介于30~70之间的熔体为"中等强度"的熔体. 本工作研究的$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30)玻璃其m均小于30, 说明其为典型"强"的熔体.

T_g/T_K可以用来表征"强"的熔体在T_g时的特征, 定性判定熔体的"强"和"脆"[42]. $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20,

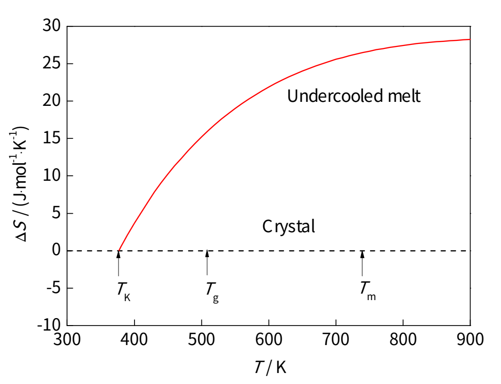


图5 过冷$Ge_{20}Se_{70}Sb_{10}$熔体态与其晶体的熵差

Fig.5 Differences in entropy between the undercooled melt and crystal of $Ge_{20}Se_{70}Sb_{10}$

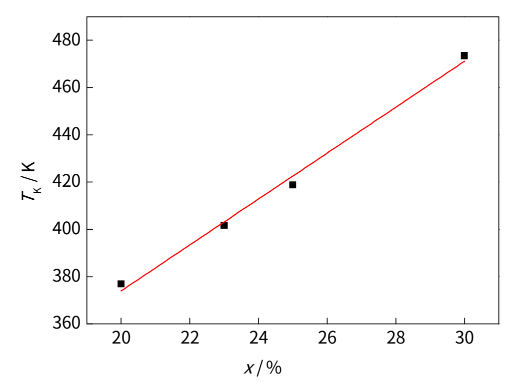


图6 $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$玻璃中T_K随x的变化关系

Fig.6 Relationship between T_K and x in the $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ glasses

表2 $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$硫系玻璃的特征温度与动力学参数

Table 2 Characteristic temperature and kinetic fragility index of $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ glasses

x	T_g / K	T_K / K	T_m / K	T_g / T_m	T_g / T_0	T_g / T_K	m
20	503.81	376.89	743.06	0.678	1.007	1.337	22.5
23	522.89	401.68	760.67	0.687	1.016	1.302	20.7
25	565.99	418.77	762.37	0.742	1.006	1.352	23.2
30	559.26	473.41	768.70	0.728	1.019	1.183	21.3

Note: T_g—glass transition temperature, T_K—Kauzmann temperature, T_0—ideal glass transition temperature, T_m—melting temperature, m—fragility index

23, 25, 30) 玻璃 T_g/T_K 较大 (T_g/T_K>1.1[43]), 为 1.183~1.357. 对于"强"的熔体, 过剩熵仅取决于结构熵, 而无需额外的振动熵, 使得过剩熵在 T_g 以上增幅较小, 从而导致 T_g/T_K 值较大.

T_g/T_m 可以用来表征材料的非晶形成能力[4]. T_g 与 T_m 的相对间隔越小, T_g/T_m 就越大, 这样熔体冷却过程中就更容易越过 T_g 与液相线温度之间的间隔而不发生结晶, 即玻璃形成能力强. $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ 玻璃的 T_g/T_m 介于 0.678~0.742 之间, 均大于 2/3, 说明其玻璃形成能力比较强.

$Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30)玻璃的 T_g/T_0 介于 1.006~1.019 之间, 与 Sreeram 等[44]在 Ge-Se-Sb 硫系玻璃中报道的结果(T_g/T_0≈1)相一致. 由改进后的 Gibbs-DiMarzio 方程[32]可知:

$$T_g = T_0/[1-\beta(<N>-2)] \qquad (20)$$

式中, β 为体系参数. 因为 $<N>=\Sigma x_i N_i$, 所以 $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30)玻璃的平均配位数 $<N>$ 在 2.5~2.7 之间. 因此可以得出 $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ 玻璃的 β 为 0.010~0.029.

3 结论

(1) $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ (x=20, 23, 25, 30)硫系玻璃的玻璃化转变温度 T_g 和 T_0 随着 Ge 含量的增加呈先增大后减小的变化规律; 当 x=25 时, T_g 和 T_0 达到最大值. $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ 玻璃的 T_K 随 Ge 含量的增加呈线性增大的变化规律.

(2) $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ 玻璃动力学脆性参数 m 在 20.7~23.2 之间(小于 30), T_g/T_K 介于 1.183~1.357 之间(大于 1.1), 表明其为"强"的熔体; T_g/T_m 在 0.678~0.742 之间(大于 2/3), 表明其玻璃化形成能力较强.

(3) 确定出了 $Ge_xSe_{90-x}Sb_{10}$ 玻璃的体系参数 β, 其值在 0.010~0.029 之间.

参考文献

[1] Angell C A. *Science*, 1995; 267: 1924

[2] Fontana G D, Battezzati L. *Acta Mater*, 2013; 61: 2260

[3] Mukherjee S, Schroers J, Johnson W L, Rhim W K. *Phys Rev Lett*, 2005; 94: 245501

[4] Turnbull D. *Contemp Phys*, 1969; 10: 473

[5] Kauzmann W. *Chem Rev*, 1948; 43: 219

[6] Jian Z Y, Zhou J, Chang F E, Jie W Q. *Acta Metall Sin*, 1999; 45: 1146
(坚增运, 周 晶, 常芳娥, 介万奇. 金属学报, 1999; 45: 1146)

[7] Debenedetti P G, Stillinger F H. *Nature*, 2001; 410: 259

[8] Gibson J M. *Science*, 2009; 326: 942

[9] Angell C A. *J Non-Cryst Solids*, 1985; 73: 1

[10] Cai A H, Ding D W, Xiong X, Liu Y, An W K, Zhou G J, Luo Y, Li T L, Li X S. *Mater Des*, 2014; 63: 233

[11] Gallino I, Schroers J, Busch R. *J Appl Phys*, 2010; 108: 063501

[12] Jiang Q K, Wang X D, Nie X P, Zhang G Q, Ma H, Fecht H J, Bendnarcik J, Franz H, Liu Y G, Cao Q P, Jiang J Z. *Acta Mater*, 2008; 56: 1785

[13] Battezzati L, Castellero A, Rizzi P. *J Non-Cryst Solids*, 2007; 353: 3318

[14] Battezzati L. *Rev Adv Mater Sci*, 2008; 18: 184

[15] Glade S C, Busch R, Lee D S, Johnson W L, Wunderlich R K, Fecht H J. *J Appl Phys*, 2000; 87: 7242

[16] Evenson Z, Busch R. *Acta Mater*, 2011; 59: 4404

[17] Jiang Q, Xu X Y, Li J C. *Acta Metall Sin*, 1997; 33: 6
(蒋 青, 徐晓亚, 李建忱. 金属学报, 1997; 33: 6)

[18] Legg B A, Schroers J, Busch R. *Acta Mater*, 2007; 55: 1109

[19] Jia R, Bian X F, Wang Y Y. *Chin Sci Bull*, 2011; 56: 3912

[20] Lu Z P, Li Y, Liu C T. *J Appl Phys*, 2003; 93: 286

[21] Senkov O N. *Phys Rev*, 2007; 76B: 104202

[22] Jiang Q K, Zhang G Q, Yang L, Wang X D, Saksl K, Franz H, Wunderlich R, Fecht H, Jiang J Z. *Acta Mater*, 2007; 55: 4409

[23] Fiore G, Battezzati L. *J Alloys Compd*, 2009; 483: 54

[24] Fan G J, Löffler J F, Wunderlich R K, Fecht H J. *Acta Mater*, 2004; 52: 667

[25] Zhu M, Li J J, Yao L J, Jian Z Y, Chang F E, Yang G C. *Thermochim Acta*, 2013; 565: 132

[26] Gallino I, Gross O, Fontana G D, Evenson Z, Busch R. *J Alloys Compd* , 2014; 615: S35

[27] Zhang X H, Guimond Y, Bellec Y. *J Non-Cryst Solids*, 2003; 326: 519

[28] Varshneya A K, Mauro D J. *J Non-Cryst Solids*, 2007; 353: 1291

[29] Vázquez J, Barreda D G, López-Alemany P L, Villares P, Jiménez-Garay R . *J Alloys Compd*, 2005; 390: 94

[30] Lee J H, Lee W H, Park J K, Yi J H, Shin S Y, Park B J, So B, Heo J, Choi J H, Kim H J, Choi Y G. *J Non-Cryst Solids*, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.04.003

[31] Soltana A S, Abu-Sehly A A, Joraid A A, Alamri S N. *Thermochim Acta*, 2013; 574: 73

[32] Tlchý L, Tichá H. *J Non-Cryst Solids*, 1995; 189: 141

[33] Guo H, Tao H Z , Gong Y Q, Zhao X J. *J Non-Cryst Solids*, 2008; 354: 1159

[34] Dinsdale A T. *Calphad*, 1991; 15: 317

[35] Angell C A. *MRS Bull*, 2008; 33: 544

[36] Martinez L M, Angell C A. *Nature*, 2001; 410: 663

[37] Ito K, Moynihan C T, Angell C A. *Nature*, 1999; 398: 492

[38] Angell C A. *J Non-Cryst Solids*, 1988; 102: 205

[39] Kissinger H E. *Anal Chem*, 1957; 29: 1702

[40] Rabinal M K, Sangunni K S, Gopal E S R. *J Non-Cryst Solids*, 1995; 188: 98

[41] Zhang C Z. *PhD Dissertation*, Shandong University, Jinan, 2011
(张春芝. 山东大学博士学位论文, 济南, 2011)

[42] Guo Y F, Yavari A R , Zhang T. *J Alloys Compd*, 2012; 536: 91

[43] Angell C A. *Physica*, 1997; 107D: 122

[44] Sreeram A N, Varshneya A K, Swiler D R. *J Non-Cryst Solids*, 1991; 128: 294

(责任编辑:毕淑娟)

